

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/005412

International filing date: 24 March 2005 (24.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-250079
Filing date: 30 August 2004 (30.08.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 26 May 2005 (26.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

27.04.2005

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2004年 8月30日

出願番号
Application Number: 特願2004-250079

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号
The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

JP 2004-250079

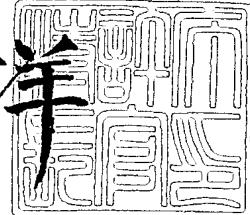
出願人
Applicant(s): 日本電気硝子株式会社

2005年 4月20日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川

洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 04P00156
【提出日】 平成16年 8月30日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C03C 13/04
【発明者】
 【住所又は居所】 京都府京都市北区紫野雲林院町 88-227
 【氏名】 田部 勢津久
【発明者】
 【住所又は居所】 滋賀県大津市晴嵐二丁目 7番1号 日本電気硝子株式会社内
 【氏名】 藤田 俊輔
【特許出願人】
 【識別番号】 000232243
 【氏名又は名称】 日本電気硝子株式会社
 【代表者】 井筒 雄三
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2004-103425
 【出願日】 平成16年 3月31日
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 010559
 【納付金額】 16,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

单一の無機材料からなり、可視光線からなる励起光を入射すると、励起光に対して補色の蛍光を発し、かつ可視光線からなる励起光を一部透過することを特徴とする蛍光体。

【請求項2】

单一の無機材料が板形状を有し、可視光線からなる励起光をその一方の面から入射すると、他方の面から励起光に対して補色の蛍光を発し、かつ可視光線からなる励起光を一部透過することを特徴とする請求項1に記載の蛍光体。

【請求項3】

可視光線からなる励起光は、中心波長が430～490nmの光線であり、蛍光は、中心波長が530～590nmの光線であることを特徴とする請求項1又は2に記載の蛍光体。

【請求項4】

Ce³⁺を含有し、ガーネット結晶を析出してなる結晶化ガラスからなることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の蛍光体。

【請求項5】

ガーネット結晶がYAG結晶又はYAG結晶固溶体であることを特徴とする請求項4に記載の蛍光体。

【請求項6】

Ce₂O₃を0.01～5モル%含有することを特徴とする請求項4又は5に記載の蛍光体。

【請求項7】

モル%で、SiO₂+B₂O₃ 10～60%、Al₂O₃+GeO₂+Ga₂O₃ 15～50%、Y₂O₃+Gd₂O₃ 5～30%、Li₂O 0～25%、TiO₂+ZrO₂ 0～15%、Ce₂O₃ 0.01～5%含有する結晶化ガラスからなることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の蛍光体。

【請求項8】

TiO₂及びZrO₂を本質的に含有しないことを特徴とする請求項7に記載の蛍光体。

【請求項9】

請求項1～8のいずれかに記載の蛍光体を用いてなることを特徴とする発光ダイオード。

【請求項10】

カソードリード端子とアノードリード端子とを備えたシステムと、アノードリード端子に接続された発光ダイオードチップと、発光ダイオードチップとカソードリード端子を接続する金属線と、システムとともに発光ダイオードチップを気密封止するように固定され、発光ダイオードチップの上方に窓部が形成された収納容器と、収納容器の窓部に取り付けられた蛍光体とを具備してなることを特徴とする請求項9に記載の発光ダイオード。

【請求項11】

Ce³⁺を含有し、ガーネット結晶を析出してなることを特徴とする結晶化ガラス。

【請求項12】

ガーネット結晶がYAG結晶又はYAG結晶固溶体であることを特徴とする請求項11に記載の結晶化ガラス。

【請求項13】

Ce₂O₃を0.01～5モル%含有することを特徴とする請求項11又は12に記載の結晶化ガラス。

【請求項14】

モル%で、SiO₂+B₂O₃ 10～60%、Al₂O₃+GeO₂+Ga₂O₃ 15～50%、Y₂O₃+Gd₂O₃ 5～30%、Li₂O 0～25%、TiO₂+ZrO₂ 0～15%、Ce₂O₃ 0.01～5%含有してなることを特徴とする請求項11～13のいずれかに記載の結晶化ガラス。

【請求項15】

TiO₂及びZrO₂を本質的に含有しないことを特徴とする請求項14に記載の結晶化ガラス。

【書類名】明細書

【発明の名称】蛍光体及び発光ダイオード

【技術分野】

【0001】

本発明は、蛍光体及び発光ダイオードに関し、特に、可視光線の励起光により蛍光を発し、透過励起光と蛍光との混色により白色光を発する蛍光体、それを用いた発光ダイオードに関するものである。

【背景技術】

【0002】

1993年に発表された青色の発光ダイオード (LED: Light Emission Diode) により光の3原色RGB (R:赤色、G:緑色、B:青色) のLEDが揃い、これらのLEDを並べて用いることによって白色光を得ることが提案されている。しかし、三色のLEDの発光出力が異なるため、各色発光ダイオードの特性を合致させて白色光を得ることが難しい。また、三原色の発光ダイオードを集合させて、同一平面上に並べても、例えば、液晶用バックライトとしての用途のように、それらの発光ダイオードを接近した位置で視認する場合には、均一な白色光源にすることはできない。また、各色の発光ダイオードの色劣化速度が異なるため、白色光の長期安定性に問題があった。

【0003】

これを解決するために、青色LEDチップと、青色LEDチップから発せられた青色光線によって黄色発光するYAG蛍光体を組合せたLEDが開発された（例えば、特許文献1参照。）。これは、1種類のLEDで白色光が得られるため、低コストで、白色光の長期安定性にも優れる。また、この白色LEDは、従来の照明装置等の光源に比べ、長寿命、高効率、高安定性、低消費電力、高応答速度、環境負荷物質を含まない等の利点を有しているため、現在、ほとんどの携帯電話の液晶バックライトにはこの形態の白色LEDが使用されている。今後はこの白色LEDは、白熱電球や蛍光灯に替わる次世代の光源として照明用途への応用が期待されている。

【特許文献1】特開2000-208815号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかし、特許文献1に記載の白色LEDは、青色の光を発光する発光素子の上に、粉末状の蛍光体と樹脂からなる複合体（コーティング部材）が設けられた構造を有し、発光素子から発せられた青色の励起光を粉末状の蛍光体に当てるこことによって、蛍光体から発せられた黄色の蛍光と、樹脂を透過した青色の励起光とが混色して、粉末状の蛍光体と樹脂とからなる複合体（コーティング部材）が白色光を発するが、長期使用時に、この樹脂がLEDチップや蛍光体の発熱、あるいはそれらから発せられる光によって、徐々に劣化して変色し、それが白色発光ダイオードの発光強度や寿命を低下させる原因となっている。

【0005】

また、粉末状の蛍光体と樹脂とからなる複合体（コーティング部材）がLEDチップを覆うように固定されるため、その樹脂の塗布条件によっては粉末状の蛍光体と樹脂とからなる複合体（コーティング部材）の厚みにばらつきが生じやすく、それが発光色の色むら原因となっている。また、特許文献1に記載の白色LEDは、蛍光体を固定するための樹脂や、樹脂からなるモールド部材が必要となり、複雑な構造を有する。

【0006】

本発明は、可視光線からなる励起光を入射すると、それ自身から白色光を発し、変色による発光ダイオード等のデバイスの発光強度劣化や短寿命化を抑制できる蛍光体及び発光ダイオードを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の蛍光体は、単一の無機材料からなり、可視光線からなる励起光を入射すると、

励起光に対して補色の蛍光を発し、かつ可視光線からなる励起光を一部透過することを特徴とする。

【0008】

また、本発明の発光ダイオードは、単一の無機材料からなり、可視光線からなる励起光を入射すると、励起光に対して補色の蛍光を発し、かつ可視光線からなる励起光を一部透過する蛍光体を用いてなることを特徴とする。

【0009】

本発明の結晶化ガラスは、Ce³⁺を含有し、ガーネット結晶を析出してなることを特徴とする。

【発明の効果】

【0010】

本発明の蛍光体は、単一の無機材料からなり、可視光線からなる励起光を入射すると、励起光に対して補色の蛍光を発し、かつ可視光線からなる励起光を一部透過するため、可視光線からなる励起光を入射すると、それ自身から白色光を発し、変色による発光ダイオード等のデバイスの発光強度劣化や短寿命化を抑制できる。すなわち、蛍光体が、それ自身を透過した透過励起光と蛍光との混色により、白色光を発光する。また蛍光体が有機物質である樹脂を含まず、耐熱性や耐光性に優れた単一の無機材料からなるため、LEDチップ等の励起光源や蛍光体自身の発熱、あるいはそれらから発せられる光によって変色せず、その結果、発光ダイオード等のデバイスの発光強度が劣化し難く寿命が長くなる。

【0011】

また、本発明の発光ダイオードは、単一の無機材料からなり、可視光線からなる励起光を入射すると、励起光に対して補色の蛍光を発し、かつ可視光線からなる励起光を一部透過する蛍光体を用いてなるため、可視光線からなる励起光を入射すると、透過励起光と蛍光との混色により白色光を発し、蛍光体が有機物質である樹脂を含まず、耐熱性や耐光性に優れた単一の無機材料からなるため、LEDチップや蛍光体の発熱、あるいはそれらから発せられる光によって蛍光体が変色せず、その結果、発光強度が劣化し難く、白色光の色の長期安定性に優れ、寿命が長くなる。

【0012】

また、本発明の結晶化ガラスは、Ce³⁺を含有し、ガーネット結晶を析出してなるため、Ce³⁺が発光中心となり、青色の励起光を吸収し、黄色の蛍光を発し、青色の励起光の一部が透過し、透過励起光と蛍光の混色により白色光を発する蛍光体となる。

【0013】

また、本発明の結晶化ガラスは、非晶質ガラスを熱処理することによってガーネット結晶を析出してなり、ガーネット結晶が結晶化ガラスのマトリックスガラス中に泡を巻き込むことなく分散して存在している。そのため、本発明の結晶化ガラスを蛍光体として使用した場合には、蛍光や透過励起光の一部があらゆる方向に散乱して、蛍光体自身が散乱板の役目も果たし、白色光が広角度に広がる。また、マトリックスガラス中又はマトリックスガラスと析出結晶の界面には、二種以上の異なる材料の複合体中又は異なる材料の界面に見られるような泡がないため、蛍光や透過励起光のうち、析出結晶によって散乱しない蛍光や透過励起光が透過しやすく、そのため発光光率が高くなる。

【0014】

また、本発明の結晶化ガラスは、用途に応じて、任意形状、例えば、板形状、球形状、非球面レンズ形状、ロッド形状、ファイバー形状等に容易に成形して使用することが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

本発明の蛍光体は、単一の無機材料が板形状を有し、可視光線からなる励起光をその一方の面から入射すると、他方の面から励起光に対して補色の蛍光を発し、かつ可視光線からなる励起光を一部透過すると、蛍光体を透過した透過励起光と蛍光との混色により、白色光を発光する。従って、従来の白色発光ダイオードにおける粉末状の蛍光体と樹脂から

なる複合体の代替材料として使用できる。

【0016】

また、本発明の蛍光体は、大面積の板状体であれば、その板状体の下面に青色LEDを複数個設置することによって、発光機能と拡散機能を兼ね備えた大面積面発光デバイスの構成部材として利用することが可能である。

【0017】

また本発明の蛍光体は、青色発光ダイオードチップ上に固定せずにカバーガラスとして用いるだけで白色光を発し、シンプルな構造の白色発光ダイオードが得られる。

【0018】

また、本発明の蛍光体は、板形状を有していると、厚みを一定にすることが容易となり、均質な白色光を得ることができる。また、厚みを変化させるだけで、励起光強度と蛍光強度とのバランスを自由に変化させることができるために、所望の色温度の白色光が得られる。

【0019】

本発明の蛍光体において、可視光線からなる励起光は、中心波長が430～490nmの光線であり、蛍光は、中心波長が530～590nmの光線であると、白色光を得やすい。

【0020】

本発明の蛍光体は、Ce³⁺を含有し、ガーネット結晶を析出してなる結晶化ガラスからなると、Ce³⁺が発光中心となり、青色の励起光を吸収し、黄色の蛍光を発するようになり、青色の励起光の一部が透過し、透過励起光と蛍光の混色により白色光を発する蛍光体となる。

【0021】

また、本発明の蛍光体は、非晶質ガラスを熱処理することによってガーネット結晶を析出する結晶化ガラスからなると、ガーネット結晶が結晶化ガラスのマトリックスガラス中に泡を巻き込むことなく分散して存在する。そのため、蛍光や透過励起光の一部があらゆる方向に散乱して、蛍光体自身が散乱板（例えば、白色発光ダイオードにおける、拡散材と樹脂からなるモールド部材）の役目も果たし、白色光が広角度に広がる。また、マトリックスガラス中又はマトリックスガラスと析出結晶の界面には、二種以上の異なる材料の複合体中又は異なる材料の界面に見られるような泡がないため、蛍光や透過励起光のうち、析出結晶によって散乱しない蛍光や透過励起光が透過しやすく、そのため発光光率が高くなる。

【0022】

また、本発明の蛍光体は、結晶化ガラスからなると、用途に応じて、任意形状、例えば、板形状、球形状、非球面レンズ形状、ロッド形状、ファイバー形状等に容易に成形して使用することが可能となる。

【0023】

尚、ガーネット結晶とは、一般的にはA₃B₂C₃O₁₂で表される結晶（A=Mg、Mn、Fe、Ca、Y、Gd等：B=Al、Cr、Fe、Ga、Sc等：C=Al、Si、Ga、Ge等）であり、上記したガーネット結晶として、特に、YAG結晶（Y₃Al₅O₁₂結晶）又はYAG結晶固溶体であると、所望の黄色の蛍光を発するため好ましい。YAG結晶固溶体としては、Yの一部をGd、Sc、Ca及びLuからなる群から選択された少なくとも1種の元素で、及び／又はAlの一部をGa、Si、Ge及びScからなる群から選択された少なくとも1種の元素で置換したYAG結晶固溶体であってもよい。

【0024】

発光中心となるCe₂O₃は0.01～5モル%含有すると好ましい。Ce₂O₃の含有量が0.01モル%よりも少ないと、発光中心成分としての役割を果たし難く、蛍光強度が充分でない。また、5モル%よりも多いと、濃度消光により発光効率が低くなるため好ましくない。Ce₂O₃の好ましい範囲は0.01～2モル%である。

【0025】

本発明の蛍光体は、例えば、モル%で、 $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$ 10～60%、 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{GeO}_2 + \text{Ga}_2\text{O}_3$ 15～50%、 $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Gd}_2\text{O}_3$ 5～30%、 Li_2O 0～25%、 $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$ 0～15%、 Ce_2O_3 0.01～5%含有してなる結晶化ガラスからなることが好ましい。

【0026】

次に、本発明の結晶化ガラスの組成を限定した理由を次に示す。

【0027】

SiO_2 と B_2O_3 は、ガラスの網目形成酸化物で、母ガラス作成時にともに失透を抑制する成分であり、 SiO_2 と B_2O_3 の含有量は合量で10～60モル%であることが好ましい。 SiO_2 と B_2O_3 の合量が10モル%よりも少ないとガラス化せず、60モル%よりも多いと所望の結晶が析出しにくくなる。 SiO_2 と B_2O_3 の合量の好ましい範囲は、30～47モル%である。尚、 SiO_2 と B_2O_3 の合量が、40.5モル%よりも少ないと、ガラス成型時に少量の失透が見られるが、この失透は結晶化のための熱処理によって消失し、緻密なガーネット結晶が析出するため特に問題はない。

【0028】

Al_2O_3 と Ga_2O_3 と GeO_2 も、ガーネット結晶の構成成分であるとともに、化学的耐久性を向上させる成分であり、 Al_2O_3 と Ga_2O_3 と GeO_2 の含有量は合量で15～50モル%であることが好ましい。 Al_2O_3 と Ga_2O_3 の含有量が合量で15モル%よりも少ないと、ガーネット結晶が析出しにくく、また、化学的耐久性が低下する。また50モル%よりも多いと、ガラス化しにくくなるとともにガーネット結晶が析出しにくくなるため好ましくない。 Al_2O_3 と Ga_2O_3 と GeO_2 の合量の好ましい範囲は、20～40モル%である。

【0029】

Y_2O_3 と Gd_2O_3 は、ガーネット結晶の構成成分であるとともに、 Ce の均一分散能を向上させ、濃度消光を抑制する成分であり、 Y_2O_3 と Gd_2O_3 の含有量は合量で5～30モル%であることが好ましい。 Y_2O_3 と Gd_2O_3 の含有量が合量で5モル%よりも少ないと、ガーネット結晶が析出しにくく、30モル%よりも多いと、ガラス化しにくくなるため好ましくない。 Y_2O_3 と Gd_2O_3 の合量の好ましい範囲は、10～25モル%である。

【0030】

Li_2O は、結晶サイズを粗大化させず、また析出結晶量を減少させずに網目修飾酸化物としてガラスの粘性を調整する成分であり、 Li_2O の含有量は0～25モル%であることが好ましい。 Li_2O が25モル%よりも多いとガラス成型時に多量の失透が発生しガラス化しにくく、結晶化のための熱処理を行なっても失透が消失せず好ましくない。特に Li_2O が2モル%よりも多いと、ガーネット結晶が析出しやすくなるため好ましい。 Li_2O の好ましい範囲は、2～20モル%であり、さらに好ましい範囲は、2.5～10モル%である。

【0031】

ZrO_2 と TiO_2 は、合量で15モル%まで含有させることができると可能であるが、 ZrO_2 と TiO_2 を含有しなくてもガーネット結晶は析出する。むしろ ZrO_2 と TiO_2 が少ないほど、例えば3モル%よりも少ないと、より好ましくは本質的に含有しないと、発光光率が高くなるため好ましい。また、 ZrO_2 と TiO_2 の含有量が合量で15モル%よりも多い場合は、所望の結晶が析出しにくくなるため好ましくない。

【0032】

上記した成分以外にも、 Na_2O 、 CaO 、 MgO 、 K_2O 等を単独又は合量で15モル%まで添加できる。

【0033】

また、本発明の結晶化ガラスは、上記した組成を有するように溶融し、ロール成形、铸込み成形体からの切り出し、スロットダウン成形、オーバーフロー成形、ダウンドロー成形、ダンナー成形、リドロー成形等の一般的なガラス板の成形方法によって任意形状、例えば、板形状、球形状、非球面レンズ形状、ロッド形状、ファイバー形状等の結晶性ガラ

スを作製することができる。次いで、結晶性ガラスを、1150～1600℃、好ましくは1200～1500℃で0.5～5時間熱処理すると、YAG結晶又はYAG結晶固溶体を析出させることができるとため好ましい。また、結晶化後に、所望の形状に加工してもよい。

【0034】

本発明の発光ダイオード20は、例えば、図1に示すように、カソードリード端子1とアノードリード端子2とを備えたシステム3と、アノードリード端子2に接続された青色発光ダイオードチップ4と、青色発光ダイオードチップ4とカソードリード端子1を接続する金属線5と、システム3とともに青色発光ダイオードチップを気密封止するように固定され、青色発光ダイオードチップの上方に窓部6が形成された収納容器7と、収納容器7の窓部6に取り付けられた蛍光体8とを具備している。そのため、この窓部6は、カバーガラスとしての機能だけでなく、蛍光体としての機能も果たすことができ、すなわち、青色発光ダイオードチップ4から発せられた青色の励起光9が、蛍光体8に入射され、励起光9の一部が蛍光体8によって吸収されて波長変換され、発光ダイオード20から外部に黄色の蛍光9aとなって発せられる。また、励起光9の一部も蛍光体8を透過し、透過励起光9bとなって発光ダイオード20から外部に発せられる。黄色の蛍光9aと青色の透過励起光9bとが混色して、白色光10となる。

【0035】

また、蛍光体8は、金属製の収納容器7に接着剤11によって固定されるが、接着剤11が樹脂製接着剤であっても、励起光9が直接接着剤11に当たらないため、劣化しにくく、たとえ蛍光体8が発熱して接着剤11が変色しても、蛍光9aや透過励起光9bに悪影響を与えることはない。また接着剤11が低融点ガラスからなると、蛍光体8が発熱しても接着剤11が劣化することができないため好ましい。また、システム3と収納容器7を、樹脂製又は低融点ガラスからなるシール材12で気密封止できるが、特に低融点ガラスからなるシール材12によって気密封止してなると、シール材12の劣化が少なく信頼性が高くなるため好ましい。

【0036】

また、蛍光体8は、0.1～2mmの肉厚であると、励起光が透過しやすいため好ましい。肉厚の好ましい範囲は0.2～1mmである。また、蛍光体8の端部は、欠けにくく、たとえ蛍光体8が発熱して接着剤11が変色しても、蛍光9aや透過励起光9bに悪影響を与えることはない。また接着剤11が低融点ガラスからなると、蛍光体8が発熱しても接着剤11が劣化することができないため好ましい。

【実施例】

【0037】

以下、実施例に基づいて本発明を説明する。

【0038】

表1は本発明の実施例1～8を、表2は実施例9～15を、表3は比較例1～3を示す。また、図2は、実施例1、及び市販のCe:YAG蛍光体(粉末)において試料表面で励起光を反射させた際の蛍光スペクトルを示すグラフである。図3は、実施例1及び9において、励起光を透過させた際の透過光スペクトルを示すグラフである。

【0039】

【表1】

モル%	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
SiO_2	36.0	31.2	42.9	40.4	44.1	40.4	36.7	46.3
Al_2O_3	30.9	17.8	22.1	19.4	22.6	15.3	34.0	28.4
B_2O_3	0.0	6.2	0.0	0.0	0.0	5.2	0.0	0.0
Ga_2O_3	0.0	12.2	0.0	0.0	0.0	7.3	0.0	0.0
Gd_2O_3	0.0	5.2	0.0	0.0	0.0	3.6	0.0	0.0
Li_2O	9.6	9.3	9.6	10.1	15.1	13.3	9.2	7.7
Y_2O_3	18.1	12.2	20.1	24.4	13.6	9.7	14.9	12.4
TiO_2	3.0	3.2	3.0	3.2	2.5	0.0	2.8	2.8
ZrO_2	1.9	2.2	1.9	2.0	1.7	4.8	1.9	1.9
Ce_2O_3	0.5	0.5	0.4	0.5	0.4	0.4	0.5	0.5
ガラス化	△	△	○	△	○	○	△	○
結晶化温度	1500°C	1400°C	1450°C	1450°C	1450°C	1450°C	1400°C	1400°C
析出結晶	YAG S.S.	YAG S.S.	YAG	YAG	YAG	YAG S.S.	YAG	YAG
発光特性	○	○	○	○	○	○	○	○

【0040】

【表2】

	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15
SiO_2	40.9	40.1	35.8	38.9	42.3	35.1	45.9
Al_2O_3	35.0	34.3	30.7	35.0	34.2	34.3	23.6
B_2O_3	0.0	0.0	0.0	2.0	0.0	5.0	0.0
Li_2O	3.0	5.0	15.0	3.0	3.0	5.0	15.8
Y_2O_3	20.6	20.1	18.0	20.6	20.0	20.1	14.2
Ce_2O_3	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
ガラス化	○	△	△	○	○	△	○
結晶化温度	1400°C	1450°C	1450°C	1400°C	1400°C	1450°C	1400°C
析出結晶	YAG						
発光特性	○	○	○	○	○	○	○

【0041】

【表3】

	比較例1	比較例2	比較例3
SiO ₂	58.0	36.0	38.9
Al ₂ O ₃	14.8	30.9	35.0
B ₂ O ₃	4.3	0.0	2.0
Ga ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0
Gd ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0
Li ₂ O	7.5	9.6	3.0
Y ₂ O ₃	12.2	18.1	20.6
TiO ₂	1.5	3.0	0.0
ZrO ₂	1.2	1.9	0.0
Ce ₂ O ₃	0.5	0.5	0.5
ガラス化	○	△	○
結晶化温度	1400°C	-	-
析出結晶	異種結晶	-	-
発光特性	×	×	×

【0042】

実施例及び比較例の結晶化ガラスは以下のようにして作製した。

【0043】

まず、表1～3に示した組成となるように調合したガラス原料を白金坩堝に入れ、1650°Cにて5時間溶融した後、融液をカーボン板上に流し出すことによって結晶性ガラスを得た。次いでこれらの結晶性ガラスを表1～3に示す熱処理温度で3時間熱処理することによって実施例1～15及び比較例1の結晶化ガラスを得た。尚、実施例1、2、4、7、10、11及び14については、ガラス成型時に少量の失透が見られたが、この失透は結晶化のための熱処理によって消失し、緻密なガーネット結晶が析出した。比較例2は、実施例1の結晶性ガラス、比較例3は、実施例12の結晶性ガラスであって、ともに熱処理を行わなかった。

【0044】

表1、2からわかるように、実施例1、3～5及び7～15ではYAG結晶が析出し、実施例2及び6ではYAG結晶固溶体が析出していた。また、図2に示すように、反射蛍光スペクトル測定において、実施例1では、中心波長540nmにピークを持つ黄色い蛍光と、中心波長460nmにピークを持つ青色の励起光を有する蛍光スペクトル(A)が観測された。また、板状試料の励起光入射面と反対の表面からは、白色光が発せられていることが肉眼で確認できた。また、実施例1の反射蛍光強度は、図2に示す市販の蛍光体粉末(化成オプトニクス(株)製P46-Y3)の蛍光スペクトル(B)の蛍光強度よりも高く、十分な蛍光強度を示した。尚、実施例2～15についても、実施例1と同様の反射蛍光スペクトルが得られた。また、図3に示すように、実施例1(C)と実施例9(D)において、460nmにピークを持つ青色の励起光スペクトルと、波長変換され、540nmにピークを持つ黄色の蛍光スペクトルが観測され、特にTiO₂及びZrO₂を含有しない実施例9(D)において、それらのスペクトル強度が高かった。

【0045】

一方、比較例1は、ガラス化はしたが、析出結晶は、YAG結晶以外の異種結晶(イットリウムシリケート)であったため、蛍光強度が低く、また、蛍光の中心波長も540nmよりも短波長側に存在し(450nm)、黄色の蛍光は見られなかった。

【0046】

また、比較例2は、YAG結晶を含まないため、全く蛍光を発しなかった。

【0047】

尚、析出結晶種は、粉末X線回折法により同定した。

【0048】

また、反射蛍光特性（スペクトル）は汎用の蛍光スペクトル測定装置を用い、励起波長460nmの光を試料の片面に入射し、その面から発せられた光を検出器により検出して測定した。尚、蛍光スペクトル測定において、実施例1は、作製した結晶化ガラス板を20×20×0.5mmに加工したものをサンプルとした。また、市販の蛍光体粉末の場合は、プレス成形した厚さ1mmの板状体を測定試料とした。

【0049】

透過光スペクトルは、励起波長460nmの光を試料の片面に入射し、その面の反対側の面から発せられた光を汎用の蛍光スペクトル測定装置を用いて測定した。尚、試料厚さは、0.4mmとした。

【0050】

表1、2のガラス化において、「○」は、成型時に失透がなく均質なガラスが得られたことを示し、「△」は、成型時に少し失透したことを示す。また、表1、2において、析出結晶としてYAG結晶が析出したものについては“YAG”とし、YAG結晶固溶体が析出したものについては“YAG s. s.”とし、それ以外のものは異種結晶とした。また、発光特性については中心波長が530～590nmの蛍光スペクトルが得られる場合は“○”、それ以外は“×”とした。

【産業上の利用可能性】

【0051】

以上説明したように、本発明の蛍光体は、青色LEDと組み合わせることにより、すなわち可視光線からなる励起光を入射すると、それ自身から白色光を発し、変色によるデバイスの発光強度劣化や短寿命化を抑制できるため、照明装置、表示板、液晶用バックライト等に使用される白色発光ダイオードにおける粉末状の蛍光体と樹脂からなる複合体（コーティング部材）の代替材料として、あるいは発光機能と拡散機能を兼ね備えた大面積面発光デバイスの構成部材として好適である。

【図面の簡単な説明】

【0052】

【図1】本発明の発光ダイオードを示す説明図である。

【図2】実施例1及び比較例1の反射蛍光スペクトルを示すグラフである。

【図3】実施例1及び実施例9の透過光スペクトルを示すグラフである。

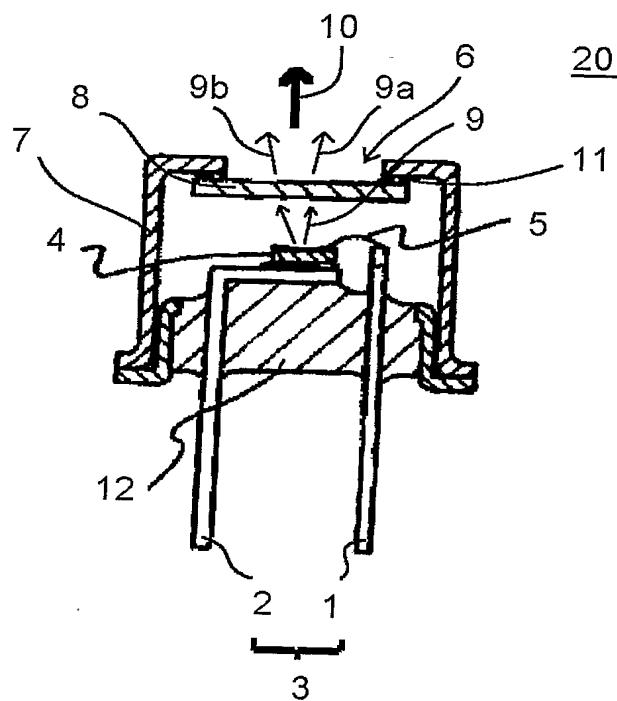
【符号の説明】

【0053】

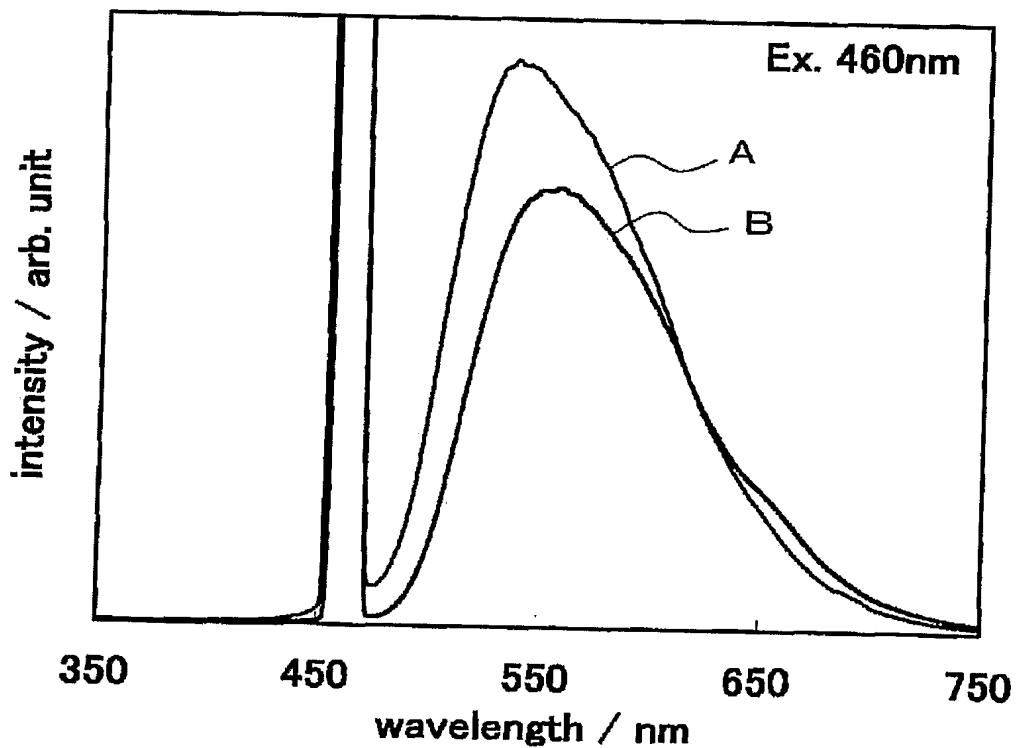
- 1 カソードリード端子
- 2 アノードリード端子
- 3 ステム
- 4 青色発光ダイオードチップ
- 5 金属線
- 6 窓部
- 7 収納容器
- 8 蛍光体
- 9 励起光
- 9 a 蛍光
- 9 b 透過励起光
- 10 白色光
- 11 接着剤
- 12 シール材

20 発光ダイオード

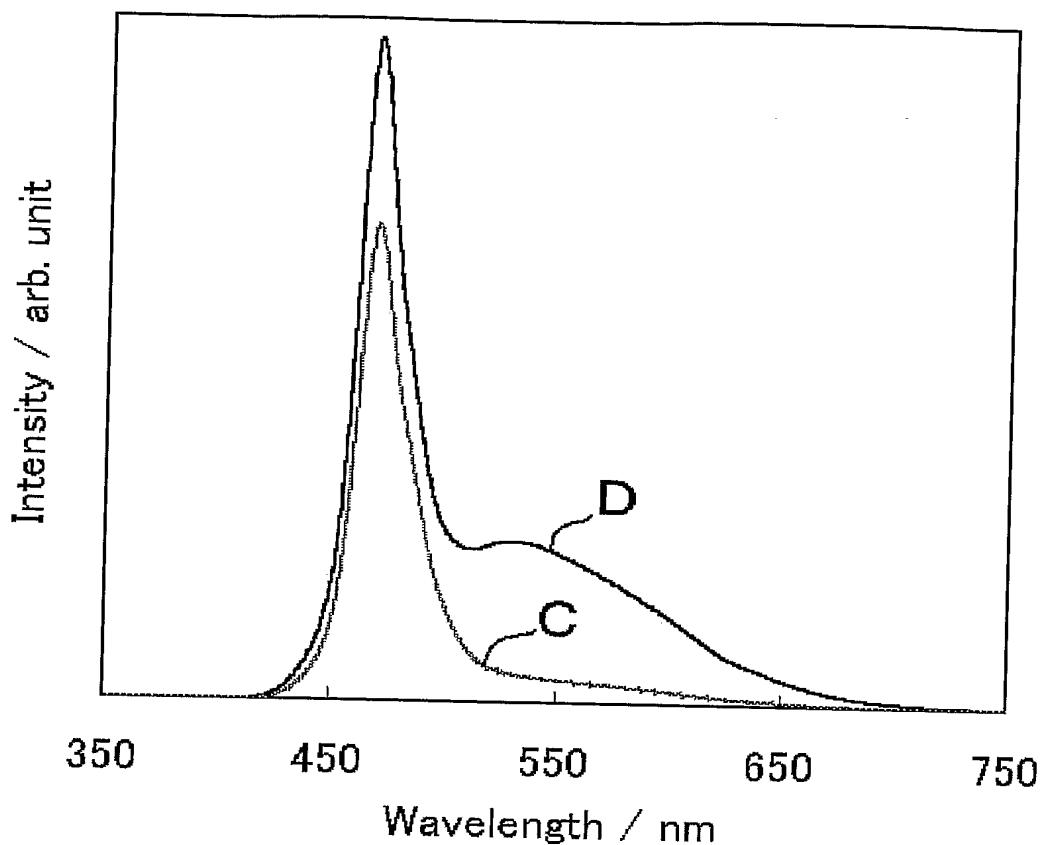
【書類名】 図面
【図 1】



【図 2】



【図3】



【書類名】要約書

【要約】

【目的】 可視光線からなる励起光を入射すると、それ自身から白色光を発し、変色による発光ダイオード等のデバイスの発光強度劣化や短寿命化を抑制できる蛍光体及び発光ダイオードを提供することを目的とする。

【構成】 本発明の蛍光体は、単一の無機材料からなり、可視光線からなる励起光を入射すると、励起光に対して補色の蛍光を発し、かつ可視光線からなる励起光を一部透過することを特徴とする。

また、本発明の発光ダイオードは、単一の無機材料からなり、可視光線からなる励起光を入射すると、励起光に対して補色の蛍光を発し、かつ可視光線からなる励起光を一部透過する蛍光体を用いてなることを特徴とする。

本発明の結晶化ガラスは、Ce³⁺を含有し、ガーネット結晶を析出してなることを特徴とする。

【選択図】 図3

出願人履歴情報

識別番号

[000232243]

1. 変更年月日

[変更理由]

住 所

氏 名

1990年 8月18日

新規登録

滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号

日本電気硝子株式会社